

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-242441

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01L 27/14  
C08F 30/02  
C08F290/06

(21)Application number : 09-041826

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1997

(72)Inventor : MACHIDA KATSUICHI  
OGIWARA TAKEO  
SHOJI MASUHIRO  
KATONO HIROKI

## (54) PLASTIC LID MEMBER FOR SOLID-STATE IMAGE PICKUP ELEMENT PACKAGE AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lid member whose specific gravity is small, which is excellent in molding property, transparency and dimension stability and which has a visibility correction function by copolymerizing a monomer containing a specified phosphate group and mixed monomer with a monomer which can be copolymerized with the monomer and containing an ionic metal component in it.



SOLUTION: The monomer containing phosphate group represented by a formula I is copolymerized with the monomer which can be copolymerized with the monomer. Then, an acrylic copolymer whose hygroscopic property is small and which is superior in heat resistance, dimension stability and adhesive strength against a package is obtained. Here, the group R of the formula I is polymerized functional group shown by a formula II and (n) becomes '1' or '2'. Then, X in the formula II shows a hydrogen atom or a methyl group, and (m) is the integer of 0-5. The ionic metal group whose main component is set to be copper ions is contained in the acrylic copolymer which is thus obtained at an appropriate rate. Consequently, the lid member absorbing the liquid of a near-infrared area at high efficiency and having a satisfactory visibility correction function is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

2/5

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-242441

(43)公開日 平成10年 (1998) 9月11日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H O 1 L 27/14

H O 1 L 27/14

D

C O 8 F 30/02

C O 8 F 30/02

290/06

290/06

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平9-41826

(22)出願日

平成9年 (1997) 2月26日

(71)出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72)発明者 町田 克一

福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦工場内

(72)発明者 荻原 武男

福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦工場内

(72)発明者 庄司 益宏

福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦工場内

(74)代理人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体撮像素子パッケージ用プラスチック製リッド材およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 比重が小さく、成形加工性に優れ、しかも、透明性、パッケージに対する接着強靱性、寸法安定性、耐溶剤性、耐熱性、機械的特性にも優れ、更に、視感度補正機能をも有する固体撮像素子 (CCD) パッケージ用プラスチック製リッド材およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のリッド材は、下記 (A) 成分お

式 (1)  $\text{PO}(\text{OH})_n\text{R}_{3-n}$

(Rは式 (2) で表される重合性官能基を示し、nは1または2である。

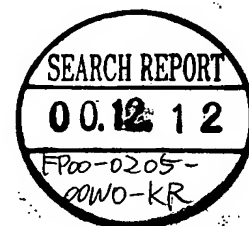
式 (2)  $\text{CH}_2=\text{CXCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-$

(Xは水素原子またはメチル基を示し、mは0~5の整数である。))

よび下記 (B) 成分よりなる混合単量体を共重合して得られる共重合体中に、銅イオンを主成分とするイオン性金属成分が含有されてなることを特徴とする。

(A) 成分：下記式 (1) で表されるリン酸基含有単量体

(B) 成分：(A) 成分と共重合可能な単量体 [化1]

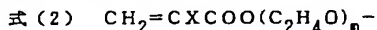


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)成分および下記(B)成分よりなる混合単量体を共重合して得られる共重合体中に、銅イオンを主成分とするイオン性金属成分が含有されることを特徴とする固体撮像素子(CCD)パッケージ



〔Rは式(2)で表される重合性官能基を示し、nは1または2である。〕

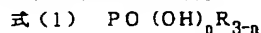


(Xは水素原子またはメチル基を示し、mは0～5の整数である。)

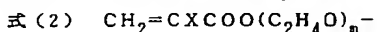
【請求項2】 (A)成分を構成するリン酸基含有単量体に由来するリン酸基における水酸基と、イオン性金属成分とのモル比が、0.5:1～5:1の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材。

【請求項3】 (B)成分の一部または全部として、グリシジル基を有するアクリレート化合物またはメタクリレート化合物を用いることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材。

【請求項4】 表面に光学的ローパス機能を有する回折格子が形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか一に記載の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材。



〔Rは式(2)で表される重合性官能基を示し、nは1または2である。〕



(Xは水素原子またはメチル基を示し、mは0～5の整数である。)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、視感度補正機能を有する固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、固体撮像素子(CCD)パッケージ用リッド材としては、ガラス製のものが用いられてきた。ここで、固体撮像素子(CCD)パッケージ用リッド材とは、固体撮像素子(CCD)が塵芥によって誤作動および劣化することを防止することを目的として、当該固体撮像素子(CCD)を密閉状態とするためにパッケージと共に用いられる透明性を有する蓋材である。しかし、ガラス材料は、比重が大きく、衝撃に対して脆いものである。また、ガラス製のリッド材を製造するにあたっては、ガラス材料を取り扱う際に或いは切削加工を施す際に破損することがあり、高い歩留りが得られず、

ジ用プラスチック製リッド材。

(A)成分：下記式(1)で表されるリン酸基含有単量体

(B)成分：(A)成分と共重合可能な単量体〔化1〕

【請求項5】 少なくとも一方のモールド板の一面に回折格子のネガパターンが形成されている一対のモールド板を、それぞれの一面が互いに対向するように配置することにより、キャビティを形成し、このキャビティ内において、銅化合物を主成分とする金属化合物、下記

(A)成分および下記(B)成分を含有してなる単量体組成物を共重合処理することにより、共重合体の成形体を得る工程を含むことを特徴とする固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材の製造方法。

(A)成分：下記式(1)で表されるリン酸基含有単量体

(B)成分：(A)成分と共重合可能な単量体〔化2〕

しかも、切削加工においてはチッピングが発生し易いため、後加工が必要であり、これらは製造コストを高める要因となっている。また、ガラス材料の中には、α線などの放射線を放出するものがあり、このような放射線によって素子メモリの誤作動が生ずることを防止するため、リッド材を構成するガラス材料としては、特殊なものを用いる必要がある。そのため、比重が小さく、高い強度を有し、成形加工が容易で、加えて寸法安定性や耐久性に優れたプラスチック製のリッド材の開発が強く望まれている。

【0003】 一方、固体撮像素子(CCD)は、その受光感度の波長依存性が近赤外領域にピークを有するものであるため、固体撮像素子(CCD)を用いて固体撮像装置を構成する場合には、光学系の一部に視感度補正フィルターが使用されている。而して、リッド材に視感度補正機能を付与することができれば、固体撮像装置の光学系に視感度補正フィルターを用いることが不要となる

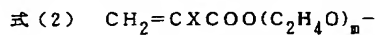
ため、このようなリッド材は、固体撮像装置の低コスト化、小型化を図ることができる点で、有利である。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、本発明の第1の目的は、比重が小さく、成形加工性に優れ、しかも、透明性、パッケージに対する接着強靱性、寸法安定性、耐溶剤性、耐熱性、機械的特性にも優れ、更に、視感度補正機能をも有する固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材を提供することにある。本発明の第2の目的は、上記の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材を有利に製造することができる方法を提供することにある。



(Rは式(2)で表される重合性官能基を示し、nは1または2である。



(Xは水素原子またはメチル基を示し、mは0～5の整数である。))

【0007】本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材においては、上記(A)成分を構成するリン酸基含有単量体由来するリン酸基における水酸基と、上記イオン性金属成分とのモル比が、0.5:1～5:1の範囲にあることが好ましい。また、上記(B)成分の一部または全部として、グリシジル基を有するアクリレート化合物またはメタクリレート化合物を用いることが好ましい。

【0008】また、本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材においては、表面に光学的ローパス機能を有する回折格子が形成されていてもよい。

【0009】本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材の製造方法は、少なくとも一方のモールド板の一面に回折格子のネガパターンが形成されている一対のモールド板を、それぞれの一面が互いに対向するよう配置することにより、キャビティーを形成し、このキャビティー内において、銅化合物を主成分とする金属化合物、上記(A)成分および上記(B)成分を含有してなる単量体組成物を共重合処理することにより、共重合体の成形体を得る工程を含むことを特徴とする。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材は、特定のアクリル系共重合体中に、銅イオンを主成分とするイオン性金属成分を含有してなるものである。そして、特定のアクリル系共重合体は、上記(A)成分および上記(B)成分よりなる混合単量体を共重合することにより得られる。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材は、下記(A)成分および下記(B)成分よりなる混合単量体を共重合して得られる共重合体中に、銅イオンを主成分とするイオン性金属成分が含有されてなることを特徴とする固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材。

(A)成分：下記式(1)で表されるリン酸基含有単量体

(B)成分：(A)成分と共重合可能な単量体

#### 【0006】

【化3】

【0011】特定のアクリル系共重合体を得るために用いられる(A)成分は、上記式(1)で表されるリン酸基含有単量体(以下、「特定のリン酸基含有単量体」ともいう。)である。ここで、本発明において、「リン酸基」とは、 $\text{PO(OH)}_n-$  (nは1または2である。)で表される基を意味する。

【0012】上記式(1)に示すように、特定のリン酸基含有単量体は、後述するイオン性金属成分とイオン結合または配位結合を形成することが可能なリン酸基を分子構造中に有している。そして、このリン酸基を介して銅イオンを保持してなる共重合体は、近赤外領域に特徴ある光吸収特性を示すものとなる。また、イオン性金属成分が共重合体のリン酸基とイオン結合または配位結合することにより、当該イオン性金属成分は、共重合体中に均一に分散された状態で含有されるため、得られるリッド材は、光拡散が極めて少なく良好な透明性を有するものとなる。

【0013】特定のリン酸基含有単量体の分子構造を示す式(1)において、基Rは、式(2)で示されるように、エチレンオキシド基が結合したアクリロイルオキシ基(Xが水素原子の場合)またはメタクリロイルオキシ基(Xがメチル基の場合)である。このように、特定のリン酸基含有単量体の分子構造中において、ラジカル重合性の官能基であるアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有することにより、当該特定のリン酸基含有単量体は極めて共重合性に富み、種々の単量体との共重合を行うことができる。ここで、エチレンオキシド基の繰り返し数mは0～5、好ましくは1～5の整数である。このmの値が5を超えると、得られる共重合体は、硬度が大幅に低下するので、リッド材として

の実用性に欠けたものとなる。

【0014】また、式(1)において水酸基の数 $n$ は1または2である。 $n$ の値が1である特定のリン酸基含有単量体は、リン原子に結合したラジカル重合性のエチレン性不飽和結合の数が2であり、架橋重合性を有するものとなり、一方、 $n$ の値が2である特定のリン酸基含有単量体は、前記エチレン性不飽和結合の数が1であり、単官能性のものとなる。そして、本発明においては、 $n$ の値が1である特定のリン酸基含有単量体および $n$ の値が2である特定のリン酸基含有単量体のいずれか一方または両方を用いることができ、また、両方を用いる場合には、その混合割合を選択することができるが、 $n$ の値が1である特定のリン酸基含有単量体と、 $n$ の値が2である特定のリン酸基含有単量体とを、それぞれがほぼ等モル量となる割合、例えばモル比で45:55となる割合で用いる場合には、当該混合単量体に対して後述する金属化合物の溶解性が向上するので好ましい。

【0015】特定のアクリル系共重合体を得るために上記(A)成分と共に用いられる(B)成分は、当該

(A)として用いられる特定のリン酸基含有単量体と共重合可能な単量体(以下、「共重合性単量体」ともいう。)である。そして、特定のリン酸基含有単量体と共重合性単量体とを共重合して得られる共重合体は、特定のリン酸基含有単量体のみの重合体と比較して、吸湿性が小さく、耐熱性、寸法安定性、パッケージに対する接着強靱性に優れている。従って、このような共重合体によれば、リッド材としての性能の向上を図ることができる。

【0016】(B)成分として用いられる共重合性単量体としては、[1](A)成分として用いられる特定のリン酸基含有単量体と均一に溶解混合すること、[2](A)成分として用いられる特定のリン酸基含有単量体とのラジカル共重合性が良好であること、[3](A)成分として用いられる特定のリン酸基含有単量体と共重合することにより、光学的に透明な共重合体を得られること等を満足するものであれば特に限定されるものではない。

【0017】共重合性単量体の具体例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $tert$ -ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアルキル基の炭素数が1~8である低級アルキルアクリレート化合物または低級アルキルメタクリレート化合物、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート等の芳香族基を含有するアクリレート化合物またはメタクリレート化合物、メトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレ

ート等のようにエチレンオキシド基を介して低級アルキル基を有するアクリレート化合物またはメタクリレート化合物、イソボルニルアクリレート等のようにイソボルニル基を有するアクリレート化合物またはメタクリレート化合物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基を有するアクリレート化合物またはメタクリレート化合物、その他の単官能アクリレート化合物または単官能メタクリレート化合物を挙げることができる。

10 【0018】また、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジアクリレート、1,9-ノナンジメタクリレート、2,2-ビス[4-アクリロキシエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-メタクリロキシエトキシフェニル]プロ  
20 パン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート等の多官能アクリレート化合物または多官能メタクリレート化合物、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、 $p$ - $tert$ -ブチルスチレン等の芳香族系単量体、その他を用いることもできる。これらの化合物は、得られるアクリル系共重合体の耐熱性を高めること、アクリル系共重合体の吸水性を下げること、  
30 アクリル系共重合体に、その表面の疎水性や親水性、特殊な反応性などの特性を付与することなどを目的として、適宜選択され、単独でまたは2種以上を組み合わせて(B)成分として用いられる。

【0019】また、本発明においては、パッケージとの接着性を向上させる観点から、(B)成分の一部または全部として、グリシジル基を有するアクリレート化合物またはメタクリレート化合物を用いることが好ましく、その使用割合は、(A)成分および(B)成分の合計量の1~30質量%であることが好ましい。

40 【0020】上記の(A)成分および(B)成分よりなる混合単量体を共重合することにより、本発明のリッド材を構成する特定のアクリル系共重合体を得られる。混合単量体中における(A)成分と(B)成分との割合は、(A)成分:(B)成分が質量比で3:97~70:30、特に10:90~50:50であることが好ましい。混合単量体中における(A)成分の割合が3質量%未満である場合には、得られるアクリル系共重合体中に、後述するイオン性金属成分を十分に分散した状態で含有させることが困難になり、厚みが小さく、かつ、  
50 必要な視感度補正機能を有するリッド材が得られないこ

とがある。一方、混合単量体中における(A)成分の割合が70質量%を超える場合には、得られるアクリル系共重合体は、耐湿性や硬度などの諸特性が低いものとなることがある。

【0021】本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材は、上記のアクリル系共重合体中に、銅イオンを主成分とするイオン性金属成分を含有してなるものである。本発明において、「銅イオンを主成分とする」とは、全てのイオン性金属成分における銅イオンの占める割合が50質量%以上であることを意味する。

【0022】このような銅イオンを主成分とするイオン性金属成分は、銅化合物を主成分とする金属化合物を、上記のアクリル系共重合体に添加することによって、或いはアクリル系共重合体を得るための混合単量体に添加して重合処理することによって、アクリル系共重合体中に含有させることができる。本発明において、「銅化合物を主成分とする」とは、金属化合物に含まれる全ての金属成分に対して銅成分の占める割合が50質量%以上であることを意味する。

【0023】上記の銅化合物としては、種々の銅塩を用いることができ、その一例としては、酢酸銅、塩化銅、硝酸銅、ギ酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、蔞酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅等の無水物や水和物を挙げることができる。なお、銅化合物は、これらの化合物のみに限定されるものではない。

【0024】またイオン性金属成分の一部として、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、鉄イオン、マンガンイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン等の銅イオン以外の金属イオンを用いることができる。このような金属イオンをアクリル系共重合体中に含有させるために、銅イオンと同様に、これらの金属イオンによる金属化合物を用いることができる。

【0025】本発明においては、(A)成分を構成する特定のリン酸基含有単量体由来するリン酸基における水酸基と、イオン性金属成分とのモル比が、(水酸基):(イオン性金属成分)で0.5:1~5:1、特に1.5:1~2.5:1となる割合で、イオン性金属成分がアクリル系共重合体中含有されていることが好ましい。上記の水酸基の割合が過小である場合には、後述する単量体組成物の調製において、混合単量体中に金属化合物を溶解させることが困難となり、イオン性金属成分がアクリル系共重合体中に均一に分散された状態で含有されにくくなる。一方、水酸基の割合が過大である場合には、得られるリッド材は、吸湿性の高いものとなるため、高温高湿下において白濁することがある。

【0026】また、銅イオンを主成分とするイオン性金属成分は、特定のアクリル系共重合体100質量部に対して0.1質量部以上、特に0.1~20質量部となる

割合で含有されていることが好ましい。この割合が0.1質量部未満である場合には、近赤外領域の光を高い効率で吸収することができず、厚みが小さく、かつ、良好な視感度補正機能を有するリッド材が得られないことがある。一方、この割合が20質量部を超える場合には、イオン性金属成分がアクリル系共重合体中に均一に分散されにくくなる。

【0027】特定のアクリル系共重合体中にイオン性金属成分を含有させる方法としては、特に限定されるものではないが、(A)成分および(B)成分よりなる混合単量体のラジカル重合を行う前に、当該混合単量体中に前記金属化合物を添加して溶解含有させることにより、金属化合物、(A)成分および(B)成分を含有してなる単量体組成物を調製し、この単量体組成物をラジカル重合処理する方法を、好ましく利用することができる。

【0028】上記の単量体組成物は、(A)成分と(B)成分とを混合することにより混合単量体を調製した後、前述の金属化合物を添加して混合することにより調製されてもよく、また、(A)成分と(B)成分の一部とを混合した後、金属化合物を添加して混合し、これに残りの(B)成分を添加して混合することにより調製されてもよい。また、金属化合物を添加して混合する際には、必要に応じて加熱することもできる。また、単量体組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、その他の添加剤を加えることができる。

【0029】単量体組成物のラジカル重合処理の具体的な方法としては、特に限定されるものではなく、通常の重合開始剤を用いるラジカル重合法、すなわち単量体組成物にラジカル重合開始剤を添加してラジカル重合性溶液を調製し、適宜の条件下でラジカル重合性溶液における(A)成分および(B)成分を共重合させる方法を採用することができるが、得られるアクリル系共重合体が架橋構造を有するものである場合には、当該アクリル系共重合体は溶融成形が困難であるので、成形体が直接得られる注型重合法を用いることが好ましい。

【0030】注型重合法によりアクリル系共重合体を得る場合には、モールド材として、それぞれ一面に光学的平面を有する、例えばガラス製の一对のモールド板を用いて行うことが好ましい。具体的に説明すると、前記一对のモールド板を、その光学的平面を有する面が互いに対向するよう一定間隔で離間して配置し、これらのモールド板の側面をテープ或いはガasketなどのシール材で囲うことによりキャビティーを形成し、このキャビティー内に、ラジカル重合開始剤を含有するラジカル重合性溶液を注入し、加熱或いは光照射して当該ラジカル重合性溶液における(A)成分および(B)成分を共重合させることにより、アクリル系共重合体よりなるシート状若しくは板状の成形体が得られる。

【0031】ラジカル重合開始剤としては、種々の有機過酸化物系重合開始剤を用いることができるが、着色が

少ないアクリル系共重合体が得られる点で、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート等の非芳香族系のパーオキシエステル、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイドなどを用いることが好ましい。また、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-2-カルボニトリル)等のアゾ系ラジカル重合開始剤も好ましく用いることができる。また、

(A)成分および(B)成分のラジカル重合反応は、通常のラジカル重合反応と同様の反応温度および反応時間で行うことができる。

【0032】このような方法によれば、ラジカル重合性溶液中における(A)成分と(B)成分との共重合により、表面に光学的平面を有するアクリル系共重合体よりなる成形体を直接得ることができ、当該成形体を必要に応じて切削加工することによりリッド材が得られる。従って、従来のガラス製リッド材の製造において光学的平面を形成するために必須の工程である表面研磨工程が不要となるので、リッド材を容易に製造することができる。

【0033】以上において、単量体組成物を調製する際に、金属化合物におけるイオン性金属成分が(A)成分におけるリン酸基の水素原子と置換する結果、当該金属化合物における酸性分が遊離される。この酸性分は、得られるリッド材の耐湿性を低下させる原因となることがあるため、必要に応じて除去することが好ましい。このような酸性分を除去する手段としては、(1)単量体組成物の重合処理を行う前に、当該単量体組成物を水洗する手段、(2)単量体組成物の重合処理を行った後、得られた特定のアクリル系共重合体を溶剤に浸漬させることにより、特定のアクリル系共重合体から酸性分を抽出する手段、その他の手段を利用することができる。

【0034】上記の(2)の手段に用いられる溶剤としては、遊離される酸性分を溶解することができ、特定のアクリル系共重合体に対して適度な親和性(特定のアクリル系共重合体を溶解しないが、当該特定のアクリル系共重合体中に浸透する程度の親和性)を有するものであれば、特に限定されるものではない。このような有機溶剤としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級脂肪族アルコール、ジエチルエーテル、石油エーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素などから適宜選択して用いることができる。

【0035】このように、単量体組成物から或いは特定のアクリル系共重合体から酸性分を除去することによ

り、得られるリッド材は、優れた耐湿性を有するため、高温高湿下においても吸湿による白濁が生じにくいものとなる。但し、上記の酸性分の除去操作は、本発明において必須のものではなく、例えば遊離される酸性分が少量である場合には、行わなくてもよい。

【0036】このようにして得られるクリル系共重合体からなる成形体は、比重が1.0~1.8で、厚みが0.1~2.0mmのシート状若しくは板状のものであり、可視光線透過率が80%以上、曲げ弾性率が3000MPa以上、耐熱温度(ビカッ軟化点温度、荷重5kg)が130℃以上の性能を有する。しかも、α線等の放射線を放出する物質を実質上含有しておらず、固体撮像素子(CCD)パッケージ用リッド材として極めて好適なものである。また、このアクリル系共重合体からなる成形体は、近赤外領域の光を高い効率で吸収するため、良好な視感度補正機能を有するものである。

【0037】本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材においては、その表面に光学的ローパスフィルター機能を有する回折格子を形成することができる。このようなリッド材は、被写体光の高空間周波数成分を除去し、偽信号の発生を防止する光学的ローパスフィルター機能を必要とする固体撮像装置の固体撮像素子(CCD)パッケージ用リッド材として好適なものである。

【0038】成形体の表面に回折格子を形成する方法としては、種々の方法を利用することができるが、前述の注型重合法において、一対のモールド板のうち少なくとも一方の一面(内面側表面)に回折格子のネガパターンが形成されてなるものを用いてキャビティーを形成し、このキャビティー内において、ラジカル重合性溶液のラジカル重合処理を行う方法が好ましい。このような方法によれば、アクリル系共重合体の成形体の製造と、回折格子の形成とを同一の工程により行うことができるので、本発明のリッド材を製造するための原料、すなわち

(A)成分、(B)成分および金属化合物から表面に回折格子が形成された成形体を直接的に製造することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例で説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。尚、以下において「部」は「質量部」を意味する。

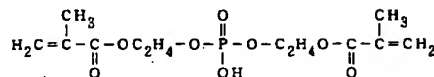
【0041】〈実施例1〉

【単量体組成物の調製】下記式(3)で表される特定のリン酸基含有単量体13.23部と、下記式(4)で表される特定のリン酸基含有単量体7.77部と、グリシジルメタクリレート10部と、メチルメタクリレート8

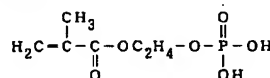


部と、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン20部と、フェノキシエチルメタクリレート9部と、イソボルニルメタクリレート30部と、 $\alpha$ -メチルスチレン2部とを十分に混合して混合単量体を調製した。この混合単量体に、安息香酸銅16部を添加

式(3)



式(4)



【0043】このようにして調製された単量体組成物に、重合開始剤としてtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.5部を添加することにより、ラジカル重合性溶液を調製した。

【0044】〔注型重合〕それぞれ一面に光学的平面を有し、寸法が100mm×100mm×5mmの一対のガラス製のモールド板を、1mm間隔で互いに対向するよう配置し、これらのモールド板の側面を、厚みが1mm、幅が5mmのシリコンゴム製ガスケットよりなるシール材で囲うことにより、モールド板の各々の間にキャビティーを形成した。このキャビティー内に、調製したラジカル重合性溶液を注入し、60℃で8時間加熱し、その後、60℃から90℃までを4時間で、90℃から120℃までを2時間で昇温し、更に120℃で1時間加熱することにより、当該ラジカル重合性溶液の重合処理を行い、銅イオンが含有されたアクリル系共重合体よりなる厚みが0.9mmの無色透明な板状の成形体を得た。以上において、特定のリン酸基含有単量体由来するリン酸基における水酸基と、銅イオンとのモル比は、2.2:1であり、アクリル系共重合体100部に対する銅イオンの割合は3.3部である。この成形体を9mm×9mmの大きさに切断することにより、本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材を得た。

【0045】得られた板状の成形体およびリッド材を用い、23℃における比重、屈折率( $n_D$ )、波長500nmおよび1000nmにおける光線透過率並びに曲げ弾性率を測定すると共に、下記の項目の評価を行った。

〔耐熱性〕注型重合において、一対のモールド板を得られる成形体の厚みが3mmとなる間隔で配置してキャビティーを形成したこと以外は同様にして、厚みが3mmの板状の成形体を得た。この成形体を適当な大きさに切断したものを試験片として用い、JIS K7206 B法に準拠してビカット軟化点温度を測定した。なお、ビカット軟化点温度が150℃を超える場合には、15

し、60℃で攪拌混合することによって十分に溶解させることにより、単量体組成物を調製した。

【0042】

【化4】

0℃における変位量を測定した。

〔切削加工性〕ダイシングソー2H6T(ディスコ社製)を用い、板状の成形体をダイヤモンド刃により切断してそのエッチ部を観察し、チッピングが生じていない場合を○、生じている場合を×として評価した。

〔接着強靱性〕エポキシ系熱硬化型接着剤により、エポキシコンボジット製パッケージ材とリッド材とを接着し、治具により圧着させた状態で昇温し、130℃で4時間保持し、これを冷却した後、当該リッド材を観察し、割れ若しくは変形が全く生じていない場合を○、接着不良または割れ若しくは変形が生じている場合を×として評価した。

〔耐溶剤性〕リッド材を、メチルアルコール、アセトン、トルエン中に、23℃で24時間浸漬した後、当該リッド材を観察し、全く侵されていない場合を○、溶剤に膨潤若しくは溶解、またはクラックが発生した場合を×として評価した。以上、結果を表1に示す。

【0046】〈実施例2〉

〔単量体組成物の調製〕上記式(3)で表される特定のリン酸基含有単量体11.34部と、上記式(4)で表される特定のリン酸基含有単量体6.66部と、メチルメタクリレート30部と、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン10部と、イソボルニルメタクリレート26部と、 $\alpha$ -メチルスチレン1部と、エチレングリコールジメタクリレート15部とを十分に混合して混合単量体を調製した。この混合単量体に、酢酸銅10.3部を添加し、60℃で4時間攪拌混合することによって十分に溶解させることにより、単量体組成物を調製した。このようにして調製された単量体組成物に、重合開始剤としてtert-ブチルパーオキシピバレート1.3部を添加することにより、ラジカル重合性溶液を調製した。

【0047】〔注型重合〕調製したラジカル重合性溶液を、実施例1と同様にして形成されたキャビティー内に注入し、40℃で10時間、65℃で4時間、80℃で



1時間、100℃で1時間と順次異なる温度で加熱することにより、当該ラジカル重合性溶液の重合処理を行い、銅イオンが含有されたアクリル系共重合体よりなる厚みが0.9mmの青色透明な板状の成形体を得た。以上において、特定のリン酸基含有単量体に由来するリン酸基における水酸基と、銅イオンとのモル比は、1.7:1であり、アクリル系共重合体100部に対する銅イオンの割合は3.3部である。

【0048】〔酸性分の除去〕この成形体を9mm×9mmの大きさに切断し、これを室温でメタノール中に2日間浸漬することにより、アクリル系共重合体中に含有する酢酸の抽出処理を行い、その後、真空乾燥機中に40℃で2時間放置することによってメタノールを蒸発させることにより、本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材を得た。得られた板状の成形体およびリッド材を用い、実施例1と同様にしてその評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0049】〈実施例3〉

〔単量体組成物の調製〕上記式(3)で表される特定のリン酸基含有単量体6.3部と、上記式(4)で表される特定のリン酸基含有単量体3.7部と、メチルメタクリレート25部と、1,6-ヘキサジメタクリレート19部と、イソボルニルメタクリレート25部と、 $\alpha$ -メチルスチレン1部と、tert-ブチルメタクリレート10部とを十分に混合し、次いで、酢酸銅9.2部を添加し、80℃で4時間攪拌混合することによって十分に溶解させ、これを冷却した後に、更に、グリシジルメタクリレート10部を添加して混合することにより、単量体組成物を調製した。このようにして調製された単量体組成物に、重合開始剤としてtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2.0部を添加することにより、ラジカル重合性溶液を調製した。

【0050】〔注型重合〕それぞれ一面に光学的平面を有し、厚みが5mm、直径が120mmの一對の円形のガラス製のモールド板を、1.1mm間隔で互いに対向するよう配置し、これらのモールド板の側面を、シリコーン系粘着剤層を有する粘着テープよりなるシール材で囲うことにより、モールド板の各々の間にキャビティーを形成した。このキャビティー内に、調製したラジカル重合性溶液を注入し、55℃で10時間加熱し、その後、55℃から70℃までを4時間で、70℃から120℃までを2時間で昇温し、更に120℃で1時間加熱することにより、当該ラジカル重合性溶液の重合処理を行い、銅イオンが含有されたアクリル系共重合体よりなる厚みが1.0mmの青色透明な板状の成形体を得た。

以上において、特定のリン酸基含有単量体に由来するリン酸基における水酸基と、銅イオンとのモル比は、1.1:1であり、アクリル系共重合体100部に対する銅イオンの割合は1.9部である。この成形体を9mm×9mmの大きさに切断することにより、本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材を得た。得られた板状の成形体およびリッド材を用い、実施例1と同様にしてその評価を行った。結果を表1に示す。

#### 10 【0051】〈実施例4〉

〔単量体組成物の調製〕上記式(3)で表される特定のリン酸基含有単量体20.8部と、上記式(4)で表される特定のリン酸基含有単量体12.2部と、メチルメタクリレート22部と、1,6-ヘキサジメタクリレート17部と、 $\alpha$ -メチルスチレン1部と、tert-ブチルメタクリレート27部とを十分に混合して混合単量体を調製した。この混合単量体に、安息香酸銅26部を添加し、80℃で4時間攪拌混合することによって十分に溶解させることにより、単量体組成物を調製した。このようにして調製された単量体組成物に、重合開始剤として1-1'-アゾビス(シクロヘキサノ-2-カルボニトリル)1.2部を添加することにより、ラジカル重合性溶液を調製した。

【0052】〔注型重合〕一對のモールド板を0.66mm間隔で配置したこと以外は実施例3と同様にしてキャビティーを形成し、このキャビティー内に、調製したラジカル重合性溶液を注入し、68℃で10時間、85℃で4時間、110℃で1時間、130℃で1時間と順次異なる温度で加熱することにより、当該ラジカル重合性溶液の重合処理を行い、銅イオンが含有されたアクリル系共重合体よりなる厚みが0.6mmの青色透明な板状の成形体を得た。以上において、特定のリン酸基含有単量体に由来するリン酸基における水酸基と、銅イオンとのモル比は、2.1:1であり、アクリル系共重合体100部に対する銅イオンの割合は5.4部である。この成形体を9mm×9mmの大きさに切断することにより、本発明の固体撮像素子(CCD)パッケージ用プラスチック製リッド材を得た。得られた板状の成形体およびリッド材を用い、実施例1と同様にしてその評価を行った。結果を表1に示す。

【0053】〈比較例〉厚みが1mmのポリメチルメタクリレート樹脂よりなるリッド材を作製し、実施例1と同様にしてその評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0054】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
比重 (23℃)	1.24	1.24	1.20	1.26	1.19
屈折率 (n <sub>d</sub> )	1.53	1.52	1.51	1.51	1.49
波長1000nmにおける 光線透過率 (%)	1	2	3	8	92
波長500nmにおける 光線透過率 (%)	85	87	87	88	92
耐熱性	軟化点 (℃)	>150	>150	>150	104
	150℃変位量 (mm)	0.8	0.4	0.7	0.7
曲げ弾性率 (MPa)	3100	3800	3700	3600	3110
切削加工性	○	○	○	○	×
接着強靱性	○	○	○	○	×
耐溶剤性	メチルアルコール	○	○	○	○
	アセトン	○	○	○	×
	トルエン	○	○	○	×

【0055】表1から明らかなように、実施例1～4に係るリッド材は、ポリメチルメタクリレート樹脂よりなるリッド材と比較して、比重、透明性および曲げ弾性率が同等であり、また、耐熱性、切削加工性、接着強靱性および耐溶剤性に非常に優れたものであることが確認された。しかも、実施例1～4に係るリッド材は、近赤外領域の光の吸収率が高く、良好な視感度補正機能を有するものである。

【0056】〈実施例5〉ラジカル重合性溶液の注型重合において、一対のモールド板のうちの一方のモールド板として、キャビティを形成する内側表面に、二酸化珪素 (SiO<sub>2</sub>) の蒸着膜により、深さ0.5μm、ピッチ0.4mmの台形状の回折格子のネガパターンが形成されてなるものを用いたこと以外は実施例1と同様に、表面に回折格子が形成された本発明の固体撮像素子 (CCD) パッケージ用プラスチック製リッド材を製造した。このリッド材およびパッケージにより密閉された固体撮像素子 (CCD) を固体撮像装置に組み込んで実用試験を行ったところ、良好な光学的ローパスフィル

ター機能を有していることが確認された。

【0057】

【発明の効果】本発明によるプラスチック製リッド材は、比重が小さく、成形加工性に優れ、また、透明性、接着強靱性、耐熱性、耐溶剤性にも優れたものであり、固体撮像素子 (CCD) パッケージ用リッド材として十分に高い強度を有するものである。しかも、本発明のプラスチック製リッド材によれば、良好な視感度補正機能を有するため、固体撮像装置を構成する場合には、光学系に視感度補正フィルターを用いることが不要となり、その結果、固体撮像装置の低コスト化、小型化を図ることができる。

【0058】本発明の製造方法によれば、(A)成分および(B)成分を含有してなる単量体組成物を重合処理することにより、表面に光学的ローパス機能を有する回折格子が形成されたアクリル系共重合体の成形体が直接得られるので、光学的ローパス機能を有する回折格子が形成されたリッド材を有利に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 上遠野 浩樹

福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業  
株式会社錦工場内